

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-187620

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

| | | | | |
|---------------------------|------|--------|----------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 1 B 21/072 | | M | | |
| C 0 4 B 35/626 | | | C 0 4 B 35/ 58 | 1 0 2 Q |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-83578

(22) 出願日 平成5年(1993)4月9日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 山崎 正人

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(72) 発明者 田中 将夫

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

(72) 発明者 須藤 和冬

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 蒸留精製した有機アルミニウムをアンモニアと400～1200℃において気相反応させ、生成した前駆体を脱炭処理したのちに1600～1900℃において焼成することにより、半導体周辺材料に適した高純度窒化アルミニウム粉末を製造する。

【効果】 ウラン、トリウムの含有量が少なく低放射性であり、又平均粒径が2～10μmと適切で酸素濃度が低く、熱伝導率が高く、焼結成形性の良好な高集積化半導体の基板として適した高純度窒化アルミニウム粉末が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機アルミニウム化合物とアンモニアとを気相反応させることにより窒化アルミニウムを製造する方法において、先ず有機アルミニウムを蒸留精製し、これをアンモニアと400～1200℃の温度で反応せしめ、得られた前駆体を1600～1900℃の温度で焼成する事を特徴とする、高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化アルミニウム粉末の製造方法に関する。詳しくは、半導体周辺材料として好適に用いられる低放射性窒化アルミニウム焼結体原料としての高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】窒化アルミニウム焼結体は高熱伝導率、良好な耐食性、高い高温強度等の特徴を有するため各種焼結材料として注目されている。なかでも近年、高熱伝導率、高抵抗及びバランスのとれた電気的性質から半導体基板材料としての用途が急拡大している。最近の半導体の高集積化の進歩は著しく、基板に求められる要求もきびしいものがある。従来の窒化アルミニウム粉末は、窯業協会誌 93[9]517(1985)等に示されているようにかなり高純度なものが得られている。

【0003】従来、窒化アルミニウム粉末の合成方法としては次の2つの方法が工業化されていた。ひとつは金*

* 属アルミニウム粉末を窒素またはアンモニアガスで窒化する直接窒化法であり、もうひとつはアルミナ(酸化アルミニウム)とカーボンの粉末混合物を還元雰囲気下で焼成するアルミナ還元法である。また最近、有機アルミニウムとアンモニアの気相反応による窒化アルミニウムの製造も提案されている。これらの方法では原料として使用する金属アルミニウムあるいはアルミナは、原料物質であるアルミナ水和物即ちボーキサイトをアルカリに溶解し、加水分解して $Al(OH)_3$ とし、これを1000℃以上に強熱してアルミナとしている。さらに、これを氷晶石とともに熔融電解して得られるのが金属アルミニウムである。

【0004】さて、ボーキサイト中にはウラン、トリウムを含有することが知られている。しかし、ウラン、トリウムはそれらの化学的性質から、上記のプロセスによってはアルミニウムからの除去が困難であり、これらから製造されたアルミニウムおよびアルミナは必然的にウラン、トリウムを含有する。

【0005】従来存在した窒化アルミニウム粉末は、これらを原料とするため必然的にウラン、トリウムを含有するものであった。また有機アルミニウムも同様にウラン、トリウムを含有する。〔表1〕に代表的な市販の金属アルミニウム粒、窒化アルミニウム粉末のウラン、トリウム含有濃度を示す。

【0006】

【表1】

| 含有元素 | 市販金属アルミニウム粒子 | 直接窒化法による窒化アルミニウム | アルミナ還元法による窒化アルミニウム |
|------------|--------------|------------------|--------------------|
| ウラン (ppb) | 500 | 104 | 700 |
| トリウム (ppb) | 20 | 25 | 19 |

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、最近ではさらに半導体の高集積化が進み熱伝導率のみならずその材質が発生する放射線、換言するとその含有するウラン、トリウム等の放射性元素の濃度が問題点として顕在化してきた。これは放射性元素の出す α 線によりソフトエラーといわれる誤動作を起こす確率が集積度が高くなればなるほど大きくなるからである。

【0008】例えば、半導体の中でも集積度の著しいメモリー素子の一種であるDRAMは蓄積コンデンサに少数のキャリア電荷があるかないかという形でデータを蓄積しているが、パッケージ材料中に微量存在するウラン、トリウム等の放射性元素が崩壊する際に放出する α 線(α 粒子1個あたり約5MeV)は、半導体素子のSi中に電子-正孔対を発生(約 1.4×10^6 個/ α 粒子1個)するため、この電荷が臨界電荷以上になるとデータの反転を引き起こす。

【0009】現在、このソフトエラーの許容限界は、およそ1000FIT(1FIT=10⁻⁶時間に1回の故障が起こる確

率)といわれており、64KBitDRAM級の集積度ではこの条件を満たすためにはウラン、トリウムの含有量を50ppb以下とする必要があるといわれている(平井、ふんせき、9,639(1988))。

【0010】従来、高純度の窒化アルミニウム粉末と称されるものは市販されていたが、その高純度の意味はFe, Si, Ca等の陽イオン不純物、あるいは酸素含有量が少ないという意味であり、放射性元素の含有量は高く、集積度の高い半導体基板用途には使用できないものであった。

【0011】また純粋な窒化アルミニウムの熱伝導率は約320W/m・Kといわれているが、現実の窒化アルミニウムの単結晶やセラミックスではそれだけの熱伝導率は得られていない。この最大の原因は酸素である。酸素は窒化アルミニウム中の窒素と置換して固溶し(固溶限界は約0.5%)、このために、格子中のAlの位置に、空孔が生じて格子点の原子質量が27から0に変化する。窒化アルミニウムでは、フォノン伝導による熱伝導が支配的であるため、これが原因となって熱伝導率が大きく低下す

るといわれている。

【0012】さらに、固溶限界を越えて酸素が存在する場合や酸化珪素が共存する場合には、アルミニウムの酸化物が形成されて、熱伝導率がさらに低下することが知られている。Slack らによれば、窒化アルミニウム焼結体の熱抵抗 K^{-1} と酸素含有量との間には次の〔数1〕で示す関係が成り立ち、酸素含有量を0に外挿すると窒化アルミニウムの熱伝導率は319W/m・Kになると示されている。

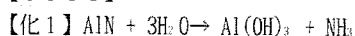
【0013】

$$[\text{数1}] K^{-1} = K^{-1}_{\text{ther}} + C \cdot \Delta n/n_0$$

(ただし、 $C=0.43$ で実験値であり、 $\Delta n/n_0$ は酸素の原子密度(atom/cm³)をあらわす)。

【0014】酸素不純物含有の問題は製造法の問題だけでなく、窒化アルミニウムを焼結体等の製品とする際におけるハンドリング時の酸化によるものも無視することができない。窒化アルミニウムは次の反応式〔化1〕に示す反応により水と容易に反応する性質を有しており、粒子径が過度に小さいとハンドリング時に空気中の水分によって酸化を受け易く、純度が低下するのである。また同時にアンモニアも生成するため、作業環境、安全の面でもより安定性の高い窒化アルミニウムが望まれていた。

【0015】



【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題点を解決するため、高純度の窒化アルミニウム粉末を安価に製造する方法について鋭意研究を行ってきた。その結果、従来は不可能とされていたウラントリウムの含有濃度を低く抑えた窒化アルミニウム粉末の製法を開発することが出来、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち本発明の高純度窒化アルミニウム粉末の製造方法は、有機アルミニウム化合物とアンモニアとを気相反応させることにより窒化アルミニウムを製造する方法において、先ず有機アルミニウムを蒸留精製し、これをアンモニアと400～1200℃の温度で反応せしめ、得られた中間体を1600～1900℃の温度で焼成する事を特徴とするものである。

【0018】本発明の方法によればトリウムの含有量は10ppb以下となり、且つ、ウランとトリウムの含有量の合計が50ppb以下である高純度窒化アルミニウム粉末を得ることが出来る。従来の窒化アルミニウム粉末が、ウランおよびトリウムをそれぞれ数百ppb、数十ppb含有することと比較すると、これらの濃度は十分の一以下となる。これは α 線発生率も比例して減少し、画期的なことであり、その工業的価値は非常に高い。

【0019】また窒化アルミニウム粉末の平均粒子径は後述のように2～10 μm とすることが望ましいが、本発明の方法においては有機アルミニウムとアンモニアの気

相反応で得られた前駆体を1600～1900℃で焼成することで、この範囲の粒子径が容易に得られる。この粒子径は2 μm 以下では安定性が悪くハンドリングの際に酸素濃度が増大し、アンモニアの発生が起こりやすい。また10 μm 以上では焼結性が悪化して常圧焼結が難しくなる傾向にある。

【0020】本発明の原料として使用される有機アルミニウムは $\text{AlR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ は $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$ などの $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基のひとつ以上の組み合わせ)であり、これらは金属アルミニウムを原料物質として用いる点ではアルミナと同様であるが、有機アルミニウムは金属アルミニウムと水素、エチレン系炭化水素との反応によって合成される。

【0021】代表的な有機アルミニウムとして、工業的にも入手の容易なトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムがあげられるが、これらはそれぞれ常温で液体であり、加熱に対してそれほど安定な化合物とは言えないが、減圧蒸留により精製し高純度化することによって原料中に含有されるウラン、トリウム等を除去することが出来る。

【0022】ただし、有機アルミニウムは、非常に高活性であり、空気中での取扱いが不可能であるため、これに含まれるウラン、トリウム含有量を予め測定することはできないが、市販有機アルミニウムを理論段2段以上の精留塔において還流比1以上で蒸留精製することにより、合成した窒化アルミニウム中のトリウムを10ppb以下とし、且つウランとトリウムの合計を50ppb以下とすることが出来る。

【0023】本発明は、上記の方法に基づいて精製した有機アルミニウム化合物を用いて成されたものであって、気化した精製有機アルミニウム化合物を、 $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{He}, \text{Ar}$ などのキャリアガスにて反応器内に導入し、これと同時に同じく反応器内に NH_3 を導入し、有機アルミニウムと NH_3 とを400～1200℃の温度で気相反応させることによってウラン、トリウムの含有量が非常に少ない高純度の窒化アルミニウムを得ることが出来るものである。

【0024】なお、本発明における平均粒子径とはレーザ一回折・散乱式の粒径分布測定装置による。ウラン、及びトリウムの濃度分析は、ICP-MSによる分析値を用いた。また、酸素濃度の分析にはセラミックス中酸素・窒素分析装置(堀場製作所製EMGA-2800)を用いた。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に例示するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】実施例1

トリエチルアルミニウムを合成後、理論段5段の精留塔において、温度135℃、圧力14mmHg、還流比1.5で精蒸留を行った後原料とした。内径8cm、長さ2mの外部加

熱炉により800℃に温度制御された空塔反応器にNH₃を毎時660g(38.8モル)、蒸留によって精製したトリエチルアルミニウムを窒素ガスをキャリアーとして毎時240g(2.11モル)フィードし、反応させフューム状の反応生成物をSUS316製の焼結金属フィルターにより捕集したところ約84gの生成物を得た。

【0027】しかるのち、前記反応器バントガスの一部を流通したロータリーキルンに該窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給し1200℃で脱炭処理を行った。この結果得られた生成物をカーボン製坩堝にいて、窒素ガス雰囲気下で1750℃に昇温し、同温度で3時間保持した後室温まで降温した。得られた白色の粉体についてICP-MS分析およびレーザー回折・散乱式粒径分布測定を行った。その結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

| | |
|--------------------------|------|
| 焼成温度 (℃) | 1750 |
| 平均粒子径 (μm) | 2.9 |
| 比表面積 (m ² /g) | 1.1 |
| 酸素 (%) | 0.22 |
| ウラン (ppb) | 2.5 |
| トリウム (ppb) | 1> |

【0029】比較例1

内径8cm、長さ2mの外部加熱炉により、800℃に温度制御された空塔反応器にNH₃を毎時660g(38.8モル)、蒸留によって精製したトリエチルアルミニウムを窒素ガスをキャリアーとして毎時240g(2.11モル)フィードし、反応させフューム状の反応生成物をSUS316製の焼結金属フィルターにより捕集したところ約84gの窒化アルミニウム前駆体を得た。

【0030】しかるのち、前記反応器バントガスの一部を流通したロータリーキルンにこの窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給し1200℃で脱炭処理を行った。この結果得られた生成物をカーボン製坩堝にいて、窒素ガス雰囲気下で1500℃に昇温し、同温度で3時間保持した後、室温まで降温した。得られた白色の粉体についてICP-MS分析およびレーザー回折・散乱式粒径分布測定を行った。その結果を表3に示す。

【0031】

【表3】

| | |
|--------------------------|------|
| 焼成温度 (℃) | 1500 |
| 平均粒子径 (μm) | 0.96 |
| 比表面積 (m ² /g) | 3.8 |
| 酸素 (%) | 0.45 |
| ウラン (ppb) | 2.2 |
| トリウム (ppb) | 1> |

【0032】比較例2

内径8cm、長さ2mの外部加熱炉により、800℃に温度制御された空塔反応器にNH₃を毎時660g(38.8モル)、精製前のトリエチルアルミニウムを窒素ガスをキャリアーとして毎時240g(2.11モル)フィードし、反応させフューム状の反応生成物をSUS316製の焼結金属フィルターにより捕集したところ約84gの生成物を得た。

【0033】しかる後、前記反応器バントガスの一部を流通したロータリーキルンにこの窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給しながら1200℃で脱炭処理を行なった。得られた生成物をカーボン製坩堝にいて、窒素ガス雰囲気下で1750℃に昇温し、同温度で3時間保持した後室温まで降温した。得られた白色の粉体についてICP-MS分析およびレーザー回折・散乱式粒径分布測定を行った。その結果を表4に示す。

【0034】

【表4】

| | |
|--------------------------|------|
| 焼成温度 (℃) | 1750 |
| 平均粒子径 (μ) | 2.9 |
| 比表面積 (m ² /g) | 1.1 |
| 酸素 (%) | 0.28 |
| ウラン (ppb) | 410 |
| トリウム (ppb) | 7 |

【0035】実施例2

実施例1で得られた窒化アルミニウム粉末に酸化イットリウム3重量%を添加し、エタノール中で均一に混合した。混合物を乾燥後、その約2gを内径1cmの金型を用いて300kg/cm²で一軸成形し、さらに1t/cm²の圧力でラバープレスして成形体とした。この成形体をカーボン坩堝中で1800℃、3時間保持し、焼結体とした。この焼結体の密度をアルキメデス法によって測定したところ、3.26g/ccであった。また、この焼結体を厚さ3mmに研磨した後レーザーフラッシュ法によって熱伝導率を測定したところ熱伝導率は210 W/m・Kであった。

【0036】実施例3

実施例1及び比較例1で得られた粉末を用いて、乾燥剤入りデシケーター中および空气中で室温に保存し、含有酸素濃度の経時変化を調べたところ表5の様な結果が得られた。

【0037】

【表5】

| 放置日数 | デシケータ内保存 | | 空气中保存 | |
|------|----------|-------|-------|-------|
| | 実施例 1 | 比較例 1 | 実施例 1 | 比較例 1 |
| 0 | 0.22 | 0.45 | 0.22 | 0.45 |
| 1 | 0.24 | 0.45 | 0.26 | 0.46 |
| 2 | 0.26 | 0.45 | 0.26 | 0.46 |
| 6 | 0.26 | 0.46 | 0.28 | 0.50 |
| 10 | 0.25 | — | 0.28 | — |
| 20 | 0.26 | 0.59 | 0.31 | 0.86 |
| 29 | 0.25 | 0.88 | 0.34 | 1.20 |

注) 表中の含有酸素濃度はWt% で示す。

【0038】実施例 4

*られた。

実施例 3 の空气中放置実験後の窒化アルミニウム粉末に 【0039】

対して、実施例 2 と同様の処方により焼結を行い焼結体 20 【表 6】

密度および熱伝導率を測定したところ、表 6 の結果が得*

| 試料 | 酸素濃度 (wt%) | 焼結体密度 (g/cc) | 熱伝導率 (W/m.K) |
|-------|---------------|-----------------|-----------------|
| 実施例 1 | 0.84 | 8.26 | 208 |
| 比較例 1 | 1.20 | 9.26 | 149 |

【0040】比較例 3

比較例 1 と同様にしてNH₃ と精製トリエチリアルミニウムを反応させて窒化アルミニウム前駆体を得て、反応器ベントガスの一部を流通したロータリーキルンにこの窒化アルミニウム前駆体を連続的に定量供給し、1200℃で脱炭処理を行った。得られた生成物をカーボン製坩堝にいて窒素ガス雰囲気下で1950℃に昇温し、同温度で3時間保持した後、室温まで降温した。

【0041】得られた白色粉体は部分的に塊状となっており、これを乳鉢で粉碎し粒径分布測定を行なったところ平均粒径は34μm であった。これをさらにSEM 観察し※

※たところ強く凝集しており一部焼結している様子がみられたが、これらの一部粗大化した粒子は気流粉碎機による粉碎によっても微粉化することは出来なかった。

【0042】

【発明の効果】本発明の窒化アルミニウム粉末は、ウラン及びトリウムの含有量が少なく、これにより製造される半導体基板を低放射性とすることができ、また平均粒径が適切で酸素濃度が低く熱伝導率も高く、焼結成形性が良く半導体の高集積化に適したものが得られ、工業的に利するところ極めて大である。

フロントページの続き

(72)発明者 脇村 和生

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧

化学株式会社内